

PATENT
0171-0996P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HARADA, Yuji et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: July 30, 2003 Examiner:
For: FLUORINATED POLYMER

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 30, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-222955	July 31, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/jaf
0171-0996P

Attachment(s)

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

(Rev. 04/29/03)

YAKUSHI, Yuji et al
July 30, 2003
Birch, Stewart, Kolasch & Birch, LLP.
(703) 205-8000
01710996P
1 of 1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 31日

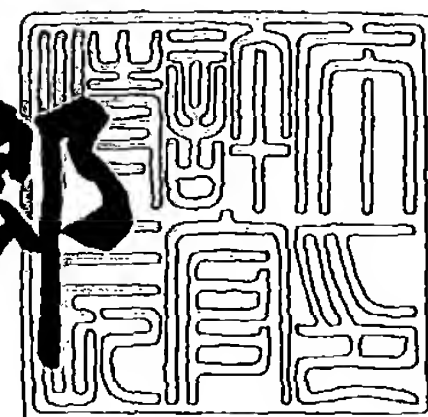
出願番号
Application Number: 特願 2002-222955
[ST. 10/C]: [JP 2002-222955]

出願人
Applicant(s): セントラル硝子株式会社
信越化学工業株式会社

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願
【整理番号】 02K1211
【提出日】 平成14年 7月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 07/004
G03F 07/039

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 原田 裕次

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 河合 義夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 大谷 充孝

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台 2 8 0 5 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内

【氏名】 小森谷 治彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 セントラル硝子株式会社内

【氏名】 前田 一彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002200

【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代表者】 金川 千尋

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【代理関係の特記事項】 特許出願人セントラル硝子株式会社の代理人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013837

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

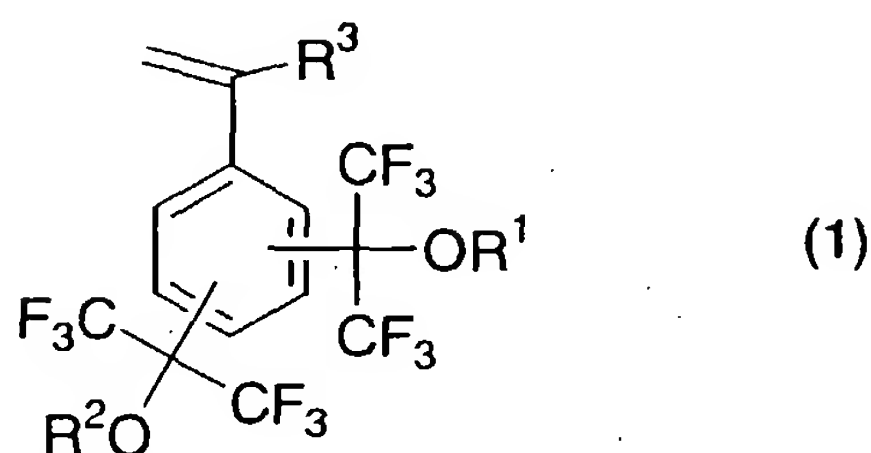
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素高分子化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

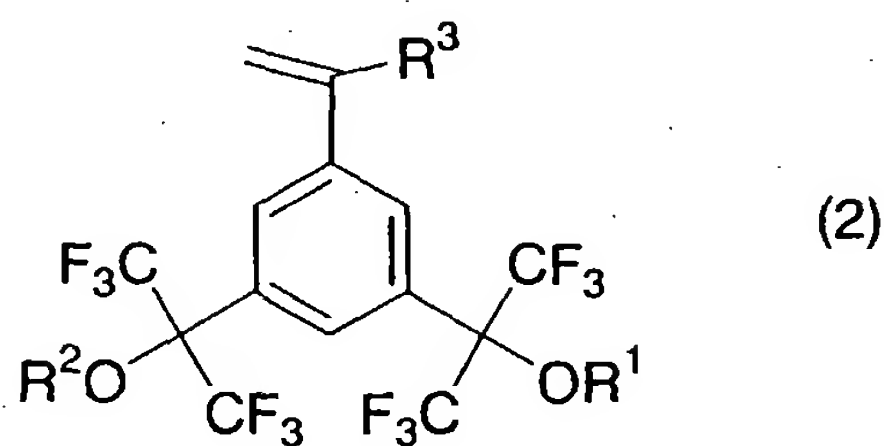
【化 1】



(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ酸不安定基、 R^3 は水素原子又はメチル基) で示されるモノマーをリビングアニオン重合して得られる分子量分布が 1 ~ 1.20 である含フッ素高分子化合物。

【請求項 2】 下記一般式 (2)

【化 2】



(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ酸不安定基、 R^3 は水素原子又はメチル基) で示されるモノマーを用いた請求項 1 記載の含フッ素高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線や真空紫外線を使用して半導体素子等の表面に微細なパターンを形成する化学増幅型レジストに好適な特定の分子量分布を有した含フッ素高分子化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等の開示）。

【0003】

また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30 μ mプロセスに始まり、0.25 μ mルールを経て、現在0.18 μ mルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.10 μ mルール以下の検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0004】

ArF（193nm）では、デザインルールの微細化を0.13 μ m以下にすることが期待されているが、ノボラック樹脂やポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている（特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198に開示）。

【0005】

F₂（157nm）に関しては0.10 μ m以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

従来、紫外線及び真空紫外線波長域の高分子化合物の製造としては、ラジカル重合やビニル付加重合が多く報告されているが、このような方法で得られた広い分子量分布を有する高分子を用いたレジストの場合、ウエハー製造工程中の真空工程においてポリマーの低分子量成分がガス化するため、真空度の低下、プロセス雰囲気汚染の誘発、さらには分子量分布の不均質によるポリマーの溶解速度の遅速などの問題があった。その結果、パターンニングの再現性が得られにくく、不均一なパターンが形成されるという問題を有するものであった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、紫外線、特に、K r F 光 (2 4 8 n m) 又は F 2 エキシマレーザー光 (1 5 7 n m) に対する透明性が高く、かつ高感度であり、さらに高いエッチング耐性を有する高分子化合物を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため、紫外線、特に、K r F 光または F 2 エキシマレーザー光に感応し、優れた性質を有するレジスト、特にポジ型レジストに適した含フッ素高分子化合物を開発するため、鋭意研究を重ねた結果、十分なフッ素含有量を有した芳香族高分子を通常のラジカル重合またはカチオン重合する方法ではなく、リビングアニオン重合を用いることで、分子量分布 (M_w / M_n) が 1 ~ 1. 2 0 程度の狭い範囲に制御した特定の含フッ素高分子化合物が重合できることを見出し、本発明を完成するに至った。

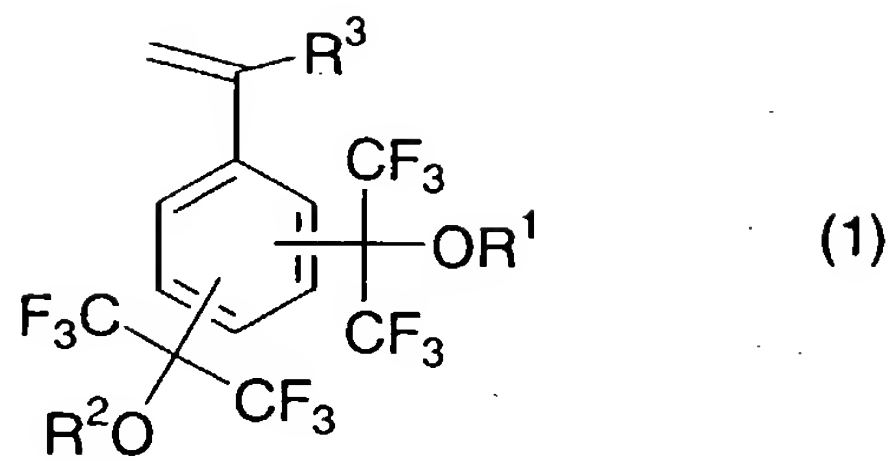
【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、下記の含フッ素高分子化合物である。

下記一般式 (1)

【 0 0 1 0 】

【化3】



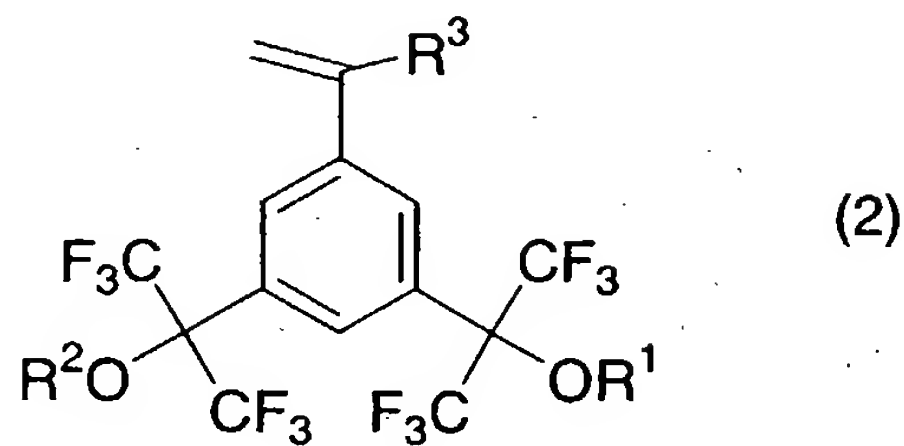
【0011】

(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ酸不安定基、 R^3 は水素原子又はメチル基) で示されるモノマーをリビングアニオン重合して得られる分子量分布が 1 ~ 1.20 である含フッ素高分子化合物。

また、下記一般式 (2)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ酸不安定基、 R^3 は水素原子又はメチル基) で示されるモノマーを用いた上記記載の含フッ素高分子化合物。

【0014】

以下本発明を詳しく説明する。

本発明の含フッ素高分子化合物は、一般式 (1)、好ましくは一般式 (2) で示されるモノマーをリビングアニオン重合することで得られる。

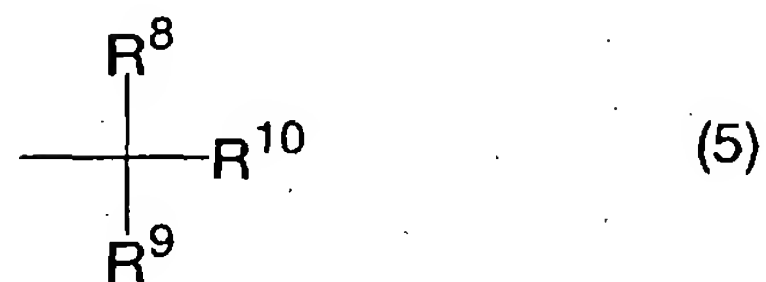
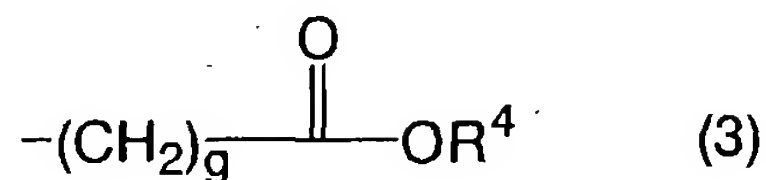
本発明によると R^1 、 R^2 は同種でも、また異種の基でも良く、特にその組み合わせは制限なく使用することができるが、リビングアニオン重合性に影響せず、かつ重合後にその一部または全部を脱離させる目的に適した酸不安定基であることが好ましい。

【0015】

本発明による R^1 、 R^2 に好適な酸不安定基としては、一般式 (3) ~ (5) で表される基が使用できる。

【0016】

【化5】



【0017】

一般式 (3) において、 R^4 は炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の三級アルキル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (5) で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサノ-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサノ-4-イル基等が挙げられる。 g は 0 ~ 6 の整数である。

【0018】

一般式 (3) の酸不安定基としては、具体的には tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオ

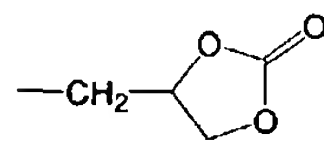
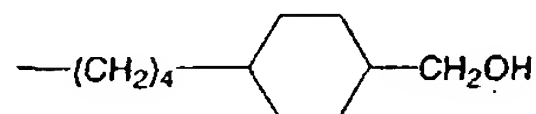
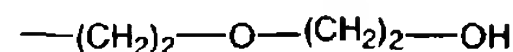
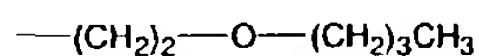
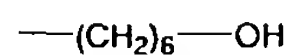
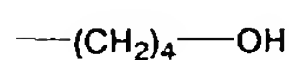
キシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0019】

一般式(4)において、 R^5 及び R^6 は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^7 は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0020】

【化6】



【0021】

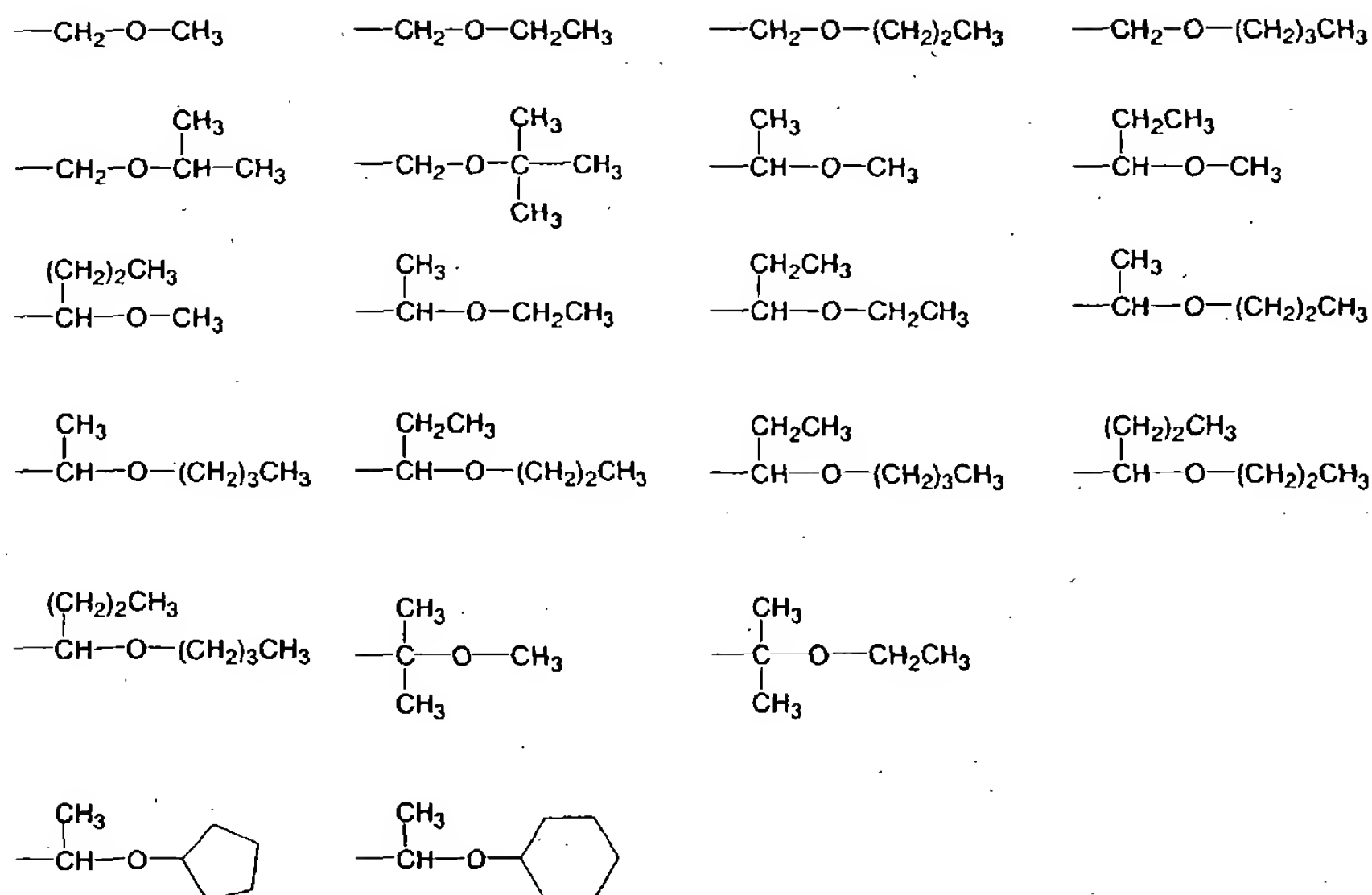
R^5 と R^6 、 R^5 と R^7 、 R^6 と R^7 とは互いに結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0022】

一般式(4)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0023】

【化7】



【0024】

一般式(4)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(4)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0025】

次に、一般式(5)においてR⁸、R⁹及びR¹⁰は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R⁸とR⁹、R⁸とR¹⁰、R⁹とR¹⁰とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。

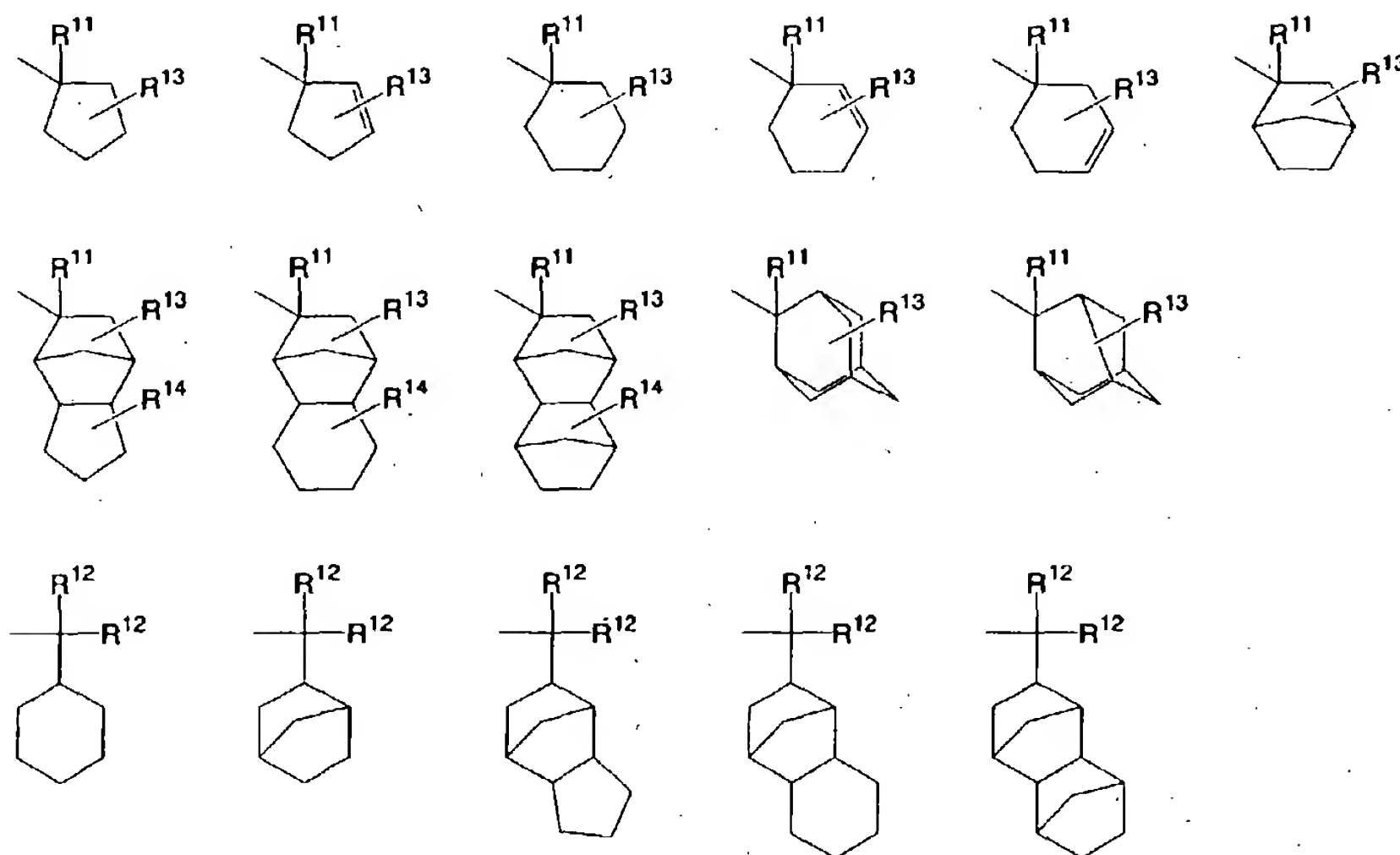
【0026】

一般式(5)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフ

ルオロー2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができ、具体的には下記に示す基を挙げることができる。

【0027】

【化8】



【0028】

ここで、R¹¹は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R¹²は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。R¹³及びR¹⁴は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。この場合ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、-OH、-OR¹⁵、-O-、-S-、-S(=O)-、-NH₂、-NHR¹⁵、-N(R¹⁵)₂、-NH-、-NR¹⁵-として含有又は介在することができる。R¹⁵は炭素数1～5

のアルキル基を示す。R¹³及びR¹⁴としては、具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0029】

酸不安定基として、炭素数がそれぞれ1~6であるトリアルキルシリル基を用いることもできる。そのようなトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられる。

【0030】

本発明では、一般式(1)、(2)のモノマーを主成分に用いていれば、他のスチレン系モノマーを共重合することも可能である。

上記のモノマーをリビング重合させるためには、重合開始剤を用いるが、重合開始剤としては有機金属化合物が好ましく用いられる。この有機金属化合物を具体的に例示するならば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、アントラセンナトリウム、 α -メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム、フェニルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド等の有機アルカリ金属などが挙げられる。

【0031】

上記モノマーのリビング重合は、一般に有機溶媒中で行われる。この有機溶媒としては、環状エーテル等の芳香族炭化水素、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素などが挙げられる。これら有機溶媒はその1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0032】

上記一般式(1)で示されたモノマーをリビング重合する場合、モノマーの官能基の選択によりリビング重合開始剤やモノマーの有機溶液濃度などの反応条件

の最適条件が変化するので、予め最適条件を設定するための予備実験を行うことが好ましいが、一般に重合に供するモノマーの有機溶媒溶液濃度は1～50%（重量%、以下同様）、特に5～30%が好適である。

【0033】

一般式（1）または（2）のモノマーの重合は、反応系を真空吸引した後にそのまま又はアルゴン、窒素等の不活性ガス置換雰囲気下で、モノマーの有機溶媒溶液を攪拌しながら行うことができる。反応温度は -100°C から沸点温度まで適宜選択し得るが、例えば溶媒としてテトラヒドロフランを使用する場合の反応温度は -100°C 、ベンゼンを使用する場合の反応温度は室温とすることが好ましい。重合初期段階で、重合末端のアニオンの安定性が低く、重合が進行しない場合は、アニオン安定性を高めることが出来る重合性化合物、例えば、少量のスチレンあるいは t -ブトキシスチレンを触媒と同時に添加し、その後、一般式（1）又は（2）のモノマーを添加して重合を行うこともできる。この場合、ポリマーの片末端はスチレンあるいは t -ブトキシスチレンの繰り返し単位になる。誘導体重合の終了は、例えばメタノール、水、メチルブロマイド等の停止剤を反応液に添加することにより反応を終わらせることができる。さらに必要に応じて、例えば、メタノールを用いて含フッ素高分子化合物中の反応混合物を沈殿させて洗浄し、乾燥することにより精製、単離することができる。反応液には、通常、未反応物、副反応物等が不純物として含有しており、そのまま当該含フッ素高分子を原料とし、超LSI等を製造する際のレジストとして用いた場合、この不純物がウエハー製造工程に悪影響を及ぼすことがあるので、低分子量体などを精製する処理は十分に施すことが好ましい。

【0034】

このようにして得られる含フッ素高分子化合物は、分子量分布に関しては単分散（ $M_w/M_n = 1 \sim 1.20$ ）となり、目的とする狭分子量分布とすることができる。この場合、分子量分布が1.20より大きいとリビング重合の効果が薄れ、パターンニングの際の低分子量成分による不安定状態が生じるので好ましくない。

【0035】

なお、重合収率は、反応に供したモノマーに基づいてほぼ100%であり、この重合体の分子量は使用したモノマーの重量と重合開始剤のモル数（分子量）から容易に計算することができる。更に、数平均分子量（ M_n ）は膜浸透圧計による測定から求めることができ、分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりキャラクタリゼーションを行って、得られた含フッ素高分子化合物が目的とする分子量分布を有しているか否かを評価することができる。

【0036】

本発明の含フッ素高分子化合物は、化学増幅フォトレジスト用のベースポリマーとして使用でき、その配合は特に限定されない。レジスト配合の一例を例示するならば、上記含フッ素高分子を主成分とし、オニウム塩カチオン性光開始剤、不活性有機溶媒、クエンチャー等を配合することができる。このオニウム塩カチオン性光開始剤は光照射により強酸を発生させるもので、ウエハーステッパなどでレジスト膜中のオニウム塩が分解して発生した強酸が本発明の含フッ素高分子の酸不安定基を開裂させ、アルカリ可溶化するために働くものである。上記のオニウム塩カチオン性光開始剤の配合量は、レジスト材全体の0.01～20%、特に1～10%とすることが好ましい。

【0037】

このレジスト材は通常その数倍量の有機溶媒で溶解してレジスト液として使用するが、この有機溶媒としては本発明のリビングポリマーを主成分とするレジスト成分を十分に溶解することができ、かつレジスト膜が均一に広がるようなものが選択される。具体的にはシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エ

チル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類などが挙げられる。溶媒は、樹脂100部に対して200～5000部程度が好ましい。

【0038】

また、好ましいクエンチャーとしては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等を用いることができる。クエンチャーは、樹脂量100部に対して0.01～2部、特に、0.01部～1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えるとレジストとしての感度が低下する。

【0039】

上記レジスト材の使用方法、光照射方法等は公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、フォトマスクを介して、ステッパー、スキャナーなどを用いた半導体やディスプレイなどの幅広い分野で微細パターンを作製することが可能である。この場合、通常のポジ型現像液は特に制限なく使用することができる。

【0040】

以上のように使用される本発明の含フッ素高分子は、157nm～254nmの紫外線を用いたレジスト材料のベースポリマーとして好適であり、特に先端半導体分野における微細パターンニングに適した高分子化合物である。また電子線やX線などのリソグラフィにも対応可能である。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0042】

[実施例 1]

原料の 3, 5-ジ[2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチルスチレンは予め CaH_2 で処理して水分等の不純物を取り除き、次いでベンゾフェノンナトリウムを用いて精製し、蒸留を行った。一方、1リットルのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン 600 ml、重合開始剤として *sec*-ブチルリチウム 3.5×10^{-3} モルを仕込んだ。この混合液に -78°C のテトラヒドロフラン 100 ml で希釈した上記精製処理済の 3, 5-ジ[2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチルスチレン 36 g を添加し、1時間重合反応させたところ、この溶液は赤色を呈した。反応溶液にメタノールを添加することにより重合を終了させた後、この反応溶液をメタノール中に注いでポリマーを沈殿させ、これを分離して精製し、乾燥して 36 g の白色ポリマーを得た。

【0043】

GPC によりポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.1×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.17 であった。これをポリマー 1 とする。

【0044】

[実施例 2]

原料の 3, 5-ジ[2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチル- α メチルスチレンは予め CaH_2 で処理して水分等の不純物を取り除き、次いでベンゾフェノンナトリウムを用いて精製し、蒸留を行った。一方、1リットルのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン 600 ml、重合開始剤として *sec*-ブチルリチウム 3.5×10^{-3} モルを仕込んだ。この混合液に -78°C のテトラヒドロフラン 100 ml で希釈した上記精製処理済の 3, 5-ジ[2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチル- α メチルスチレン 37 g を添加し、1時間重合反応させたところ、この溶液は赤色を呈した。反応溶液にメタノールを添加することにより重合を終了させた後、この反応溶液をメタノール中に注いでポリマーを沈殿させ、これを分離して精製し、乾燥して 37 g の白色ポリマーを得た。

【0045】

GPCによりポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.13×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.07 であった。これをポリマー 2 とする。

【0046】

[実施例 3]

原料の 3, 5-ジ [2-エトキシエトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレンと 3, 5-ジ [2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレンは、それぞれ予め CaH_2 で処理して水分等の不純物を取り除き、次いでベンゾフェノンナトリウムを用いて精製し、蒸留を行った。一方、1 リットルのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン 600 ml、重合開始剤として *sec*-ブチルリチウム 3.5×10^{-3} モルを仕込んだ。この混合液に $-78^\circ C$ のテトラヒドロフラン 100 ml で希釈した上記精製処理済の 3, 5-ジ [2-*t*ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレン 18 g、3, 5-ジ [2-エトキシエトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレン 19 g を添加し、1 時間重合反応させたところ、この溶液は赤色を呈した。反応溶液にメタノールを添加することにより重合を終了させた後、この反応溶液をメタノール中に注いでポリマーを沈殿させ、これを分離して精製し、乾燥して 36 g の白色ポリマーを得た。

【0047】

GPCによりポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.2×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.15 であった。これをポリマー 3 とする。

【0048】

[実施例 4]

ポリマー 1 の 30 g をアセトン 1000 ml に溶解し、 $20^\circ C$ で少量の濃塩酸を加えて 7 時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、23 g のポリマーが得られた。また、GPC と、 1H -NMR による分析で *t*-ブトキシ基に由来するピークが観測されないこと、数平均分子量 (M_n) 88

00、分子量分布 (M_w/M_n) 1.17 のポリ-3, 5-ジ [2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレンであることが確認された。

【0049】

上記ポリマー 20 g をピリジン 200 ml に溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル 13.0 g を添加した。1時間反応させた後、水 3 L に反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 100 ml に溶解させ、水 5 L に滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。1H-NMR による分析で、3, 5-ジ [2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル-スチレンのヒドロキシ基の水素原子の 48% が t ブトキシカルボニル基で置換されており、GPC によりポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.2×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.17 であることが確認された。これをポリマー 4 とする。

【0050】

[実施例 5]

ポリマー 2 の 30 g をアセトン 1000 ml に溶解し、20℃で少量の濃塩酸を加えて 7 時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、24 g のポリマーが得られた。また、GPC と、1H-NMR による分析で t-ブトキシ基に由来するピークが観測されないこと、 M_w 8800、 M_w/M_n 1.17 のポリ-3, 5-ジ [2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル- α メチルスチレンであることが確認された。

【0051】

上記ポリマー 20 g をピリジン 200 ml に溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジ-tert-ブチル 13.0 g を添加した。1時間反応させた後、水 3 L に反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン 100 ml に溶解させ、水 5 L に滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。1H-NMR による分析で、3, 5-ジ [2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル] メチル- α メチルスチレンのヒドロキシ基の水素原子の 40% が t ブトキシカルボニル基で置換されており、GPC によりポリスチレン換算で

数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.23×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.07 であることが確認された。これをポリマー 5 とする。

【0052】

[実施例 6]

ポリマー 3 の 30 g をアセトン 1000 ml に溶解し、40℃で 5 g のシュウ酸と 10 g の水を加えて 20 時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、26 g のポリマーが得られた。また、GPC と ^1H-NMR による分析でエトキシエトキシ基に由来するピークが観測されないこと、GPC によりポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) を測定した結果は 1.03×10^4 /モルであり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.15 のポリ-3, 5-ジ[2-*t*-ブトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチル-スチレン-co-3, 5-ジ[2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル]メチル-スチレンで、0.52 : 0.48 の比率であることが確認された。これをポリマー 6 とする。

【0053】

[応用例]

実施例 4、5、6 で得られたポリマー 3 g をトリフェニルスルフォニウムノナフルオロブタンスルフォネート(酸発生剤) 0.12 g、トリブチルアミン(塩基クエンチャー) 0.006 g と共にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 25 ml に溶解させた溶液を 0.2 μm サイズのフィルターでろ過してレジスト溶液を調整した。シリコンウェハーに DUV-30 (ブリューワーサイエンス社製) を 55 nm の膜厚で製膜した基盤上にレジスト液をスピニングし、ホットプレートを用いて 120℃で 90 秒間ベークし、レジストの厚みを 300 nm にした。

【0054】

これをエキシマレーザーステッパー (ニコン社、NSR-S203B, NA-0.68、 σ : 0.75、2/3 輪帯照明) を用いて露光し、露光後直ちに 110℃で 90 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド

の水溶液で60秒間現像を行って、解像力0.13 μ mラインアンドスペース1:1のポジ型のパターンを得た。

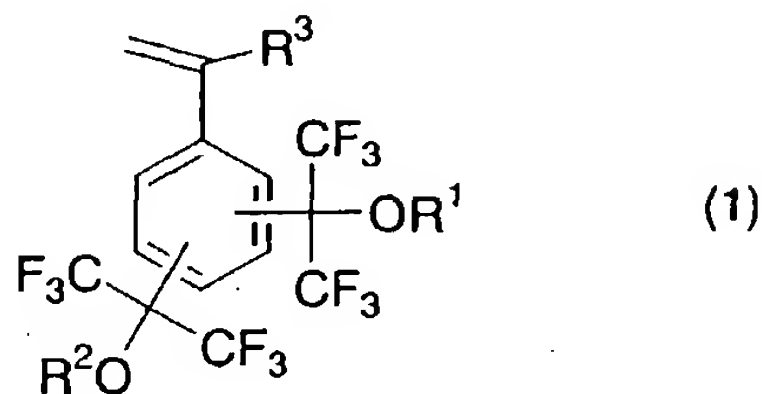
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、紫外線波長域の高分子化合物の製造としては、ラジカル重合やビニル付加重合が多く報告されているが、このような方法で得られた広い分子量分布を有する高分子を用いたレジストの場合、ポリマーの低分子量成分がガス化するため、パターンニングの再現性が得られにくく、不均一なパターンが形成されるという問題を有するものであった。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



(式中R¹、R²はそれぞれ酸不安定基、R³は水素原子又はメチル基)で示されるモノマーをリビングアニオン重合して得られる含フッ素高分子化合物は、分子量分布が1～1.20となる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 2 2 9 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地

氏 名

セントラル硝子株式会社

特願 2002-222955

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏名 信越化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月11日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏名 信越化学工業株式会社